

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

09.922.187

10-02-03

PUBLICATION NUMBER : 60064958
PUBLICATION DATE : 13-04-85

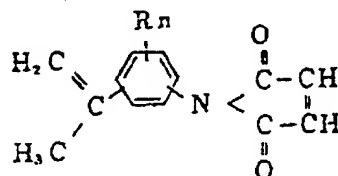
APPLICATION DATE : 22-06-84
APPLICATION NUMBER : 59127532

APPLICANT : MITSUI TOATSU CHEM INC;

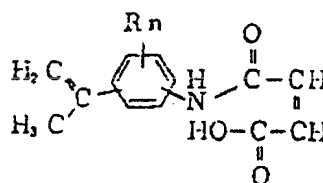
INVENTOR : KOGA NOBUSHI;

INT.CL. : C07D207/444 C07D207/452

TITLE : ISOPROPENYLPHENYLMALEIMIDE
DERIVATIVE



I



II

ABSTRACT : NEW MATERIAL: A compound expressed by formula I (R is halogen or 1-4C alkyl; n is an integer 0-4, provided that R may be mutually different when n is ≥ 2).

EXAMPLE: p-Isopropenylphenylmaleimide.

USE: Agricultural chemicals, vulcanization accelerators, coating materials and heat-resistant adhesives, having isopropenyl and cyclic double bonds in the molecule, rich in reactivity, and useful as electrical insulating materials, used widely in solventless varnishes, casting resins, and laminating resins, etc. utilizing the low melting point. The solventless varnishes cause no product loss nor waste, and have great advantages in the pollution, safety hygiene and effective utilization of resources.

PREPARATION: An isopropenylphenylmaleimide derivative expressed by formula II is reacted with a dehydrating agent, e.g. acetic anhydride, in a solvent in the presence of a catalyst, e.g. cobalt acetate tetrahydrate, and a tertiary amine at 20-100°C for 0.5-8hr, and an alcohol as a precipitant is added thereto to give the aimed compound expressed by formula I.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-64958

⑬ Int. Cl.¹

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)4月13日

C 07 D 207/444
207/452

7242-4C
7242-4C

審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 イソプロベニルフェニルマレイミド誘導体

⑯ 特 願 昭59-127532

⑰ 出 願 昭54(1979)3月28日

⑱ 特 願 昭54-35653の分割

⑲ 発 明 者 大 場 正 幸 横浜市戸塚区飯島町2882

⑲ 発 明 者 川 又 元 夫 横浜市戸塚区中野町1071-2

⑲ 発 明 者 坪 井 彦 忠 横浜市戸塚区矢部町1541

⑲ 発 明 者 古 賀 信 史 横浜市戸塚区上郷町1773-62

⑳ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

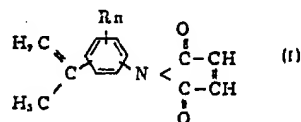
明 細 書

1. 発明の名称

イソプロベニルフェニルマレイミド誘導体

2. 特許請求の範囲

1) 一般式(I)

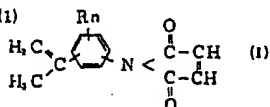


(式中、Rはハロゲン原子または炭素原子数1～4のアルキル基を示し、nは0～4の整数であり、nが2以上のときRは互に異なっているもよい。)

で表わされるイソプロベニルフェニルマレイミド誘導体

3. 発明の詳細な説明

本発明は、一般式(I)



(式中、Rはハロゲン原子または炭素原子数1～4のアルキル基を示し、nは0～4の整数であり、nが2以上のときRは互に異なっているもよい。)

で表わされるイソプロベニルフェニルマレイミド誘導体に関するものである。

本発明の化合物は新規物質であって農薬、加硫促進剤、塗料、接着剤として有用である。特に分子内にイソプロベニル基および環状二重結合を有するので反応性に富み、特異な機能が要求される樹脂の素材原料として利用価値が極めて高いものである。これら化合物は、特に電気絶縁材料として有用であり低融点を有した無溶剤ワニス、虫歯樹脂、複層用樹脂、耐熱性接着剤等産業上広い用途に用いられる。溶剤を含まない無溶剤ワニスは製品の損失がなく、かつ廃棄物がでないところから公害、安全衛生、資源の有効利用の面で顕著な利点を有している。

また樹脂複層板の製造において無溶剤ワニスを利用すれば、溶剤形ワニスを用いた場合に見られた溶

溶のふくれ、気泡の発生等の技術的問題が生じることのない樹脂層を得ることができる。

したがって、近年、ワニスは無溶剤形から無溶剤形にかわりつつある。無溶剤ワニスとしては、すでにポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等が広く利用されているが、これら樹脂は高温において熱劣化が著しく高温連続長時間の使用に耐えることができないという欠点を有している。

一方、N, N'-(4, 4'-ジフェニルメタン)ビスマレイミドに代装されるマレイミド化合物は耐熱性のすぐれた熱硬化性樹脂を与えることは公知であるが、マレイミド化合物とエポキシ樹脂とを配合して得られる樹脂は接着性が劣り、含浸、注形等に用いると、はく離、割れ等が起こり易いという欠点を有している。

本発明者らは、これらの耐熱性樹脂素材の欠点を改良すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を達成した。

本発明の化合物は、従来のマレイミド化合物にくらべ融点が高いので無溶剤ワニスとしての利用

特開昭60-64958(2)

価値が高く、各種材料を製造するに際し多量のエネルギーを必要とせず、好ましい省エネルギー素材である。また、分子内に存在する二重結合は反応活性が高く、単独重合のみならず、他の化合物と容易に反応し優れた樹脂組成物を与える。さらに、本発明の化合物は熱分解温度が高く、従来の耐熱性樹脂にくらべ優れた熱安定性を有する樹脂を与えると共に、有機溶剤に対する溶解性が極めて大きい。したがって、このような特徴を活用して電気絶縁材料、耐熱接着剤、農薬、加硫促進剤等として産業上広い用途を有する。

例えば、本発明の化合物の1例について耐熱性および溶解性を示す。熱分解温度は熱天秤にて測定した。

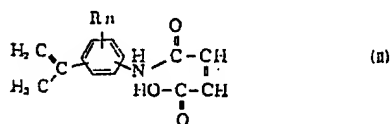
構 造 式	融 点 ℃	熱分解温度 ℃ (5%重量残率)
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} < \begin{array}{l} \text{O} \\ \\ \text{C}-\text{CH} \\ \\ \text{C}-\text{CH} \\ \\ \text{O} \end{array} \end{array}$	109 ~117	445

(注) 熱分解温度は熱天秤にて測定した。

P-イソプロベニルフェニルマレイミドの各種有機溶剤に対する溶解度は次の通りである。

有機溶剤	溶解度(室温において)
ジメチルホルムアミド	46.5 wt%以上
ジオキサソ	41.5 wt%
テトラヒドロフラン	41.0 "
クロロホルム	30.0 "
アセトン	23.3 "
メチルエチルケトン	21.7 "

本発明のイソプロベニルフェニルマレイミド誘導体の製造は、通常有機溶剤、触媒および第三アミンの存在下、一般式(n)



(式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~4のアルキル基を示し、nは0~4の

整数であり、nが2以上のときRは互に異なっている。))

で表わされるイソプロベニルフェニルマレイミド誘導体体に脱水剤を作用させた後、アルコール類を添加することにより遠せられる。

従来、マレイミド、ビスマレイミドまたはポリマレイミドの製造法は公知であり、例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルメタンの如き第一級ジアミン1モルと無水マレイン酸2モルをジメチルホルムアミドのような極性有機溶剤中、1.1モルの酢酸ナトリウム存在下に付加反応を行なわせてN, N'-(4, 4'-ジフェニルメタン)ビスマレイミドとし、次にこれに脱水剤として2モルの無水酢酸を添加して脱水環化反応を行なわせてN, N'-(4, 4'-ジフェニルメタン)ビスマレイミドを生成せしめ、その後反応液に水を添加することによりN, N'-(4, 4'-ジフェニルメタン)ビスマレイミドを沈殿として析出せしめ、濾過、乾燥して製造する方法(National SAMPE Symposium Exhib. 18 284 (1973))があり、これに準

じた方法を適用すれば良い。しかしながら、本発明の化合物は有機溶剤への溶解度が大きく、かつ有機溶剤との親和力が大きいので、反応終了後、水などの貧溶剤を用いて反応液から、生成したイソプロベニルフェニルマレイミド誘導体を沈澱として析出させることは困難であって、従来法に準じた方法により得られた沈澱は有機溶剤を含有したゲル状を呈し、適度に粒子状化した良好な沈澱は得られない。そこで、脱水環化反応終了後の溶液中にアルコール類を添加し、つぎに水等の貧溶剤を添加することにより、極めて良好な粒子状沈澱が生成することを見出した。

本発明のイソプロベニルフェニルマレイミド誘導体の製造において用いられる出発物質はイソプロベニルフェニルマレイミド酸誘導体で、前記の一般式(II)で表わされる化合物である。これらの化合物は、イソプロベニルアニリン類に無水マレイン酸を、アセトン等の溶剤中で10～40℃で付加反応させることにより得られる。この製造を有利に実施するには、このように有機溶剤中で無水

ルムアミドである。またこれら有機溶剤は2種以上混合して使用することも可能である。有機溶剤の使用量は用いるイソプロベニルアニリン類またはマレイミド酸誘導体重量の1.5～7.0倍重量が望ましい。

本発明において使用される脱水環化反応の触媒は、ナトリウムの炭酸水素塩、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、酢酸塩および酪酸塩；リチウムの炭酸水素塩、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、塩化物、臭化物、ヨウ化物、酢酸塩および酪酸塩；鉄(IIおよびIII)の炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、塩化物、臭化物、ヨウ化物、酢酸塩、酢酸塩、酪酸塩、ステアリン酸塩およびナフテン酸塩；ニッケル(II)の炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、塩化物、臭化物、ヨウ化物、酢酸塩、酪酸塩、酪酸塩、ステアリン酸塩およびナフテン酸塩；コバルト(IIおよびIII)の炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、塩化物、臭化物、ヨウ化物、酢酸塩、酪酸塩、酪酸塩、ステアリン酸塩およびナフテン酸塩；マンガン(IIおよびIII)の炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、

特開昭60-64958(3)

マレイン酸とイソプロベニルアニリン類と付加反応させて得られるマレイミド酸誘導体を分離することなく脱水環化反応に直接用いることである。

この製造において使用する有機溶剤は、クロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸、酢酸、酪酸、酪酸メチル等の酸およびエステル類、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、エーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、セロソルブ、メチルセロソルブ等のアルコールおよびエーテル類、シクロヘキササン、ベンゼン、トルエン、o-, m-またはp-~~キシレン~~、クロルベンゼン、o-, m-またはp-ジクロルベンゼン等の脂肪族および芳香族炭化水素、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ピリジン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド等の含窒素および含硫黄化合物等である。特に好ましい有機溶剤はアセトン、メチルエチルケトンまたはジメチルホ

塩化物、臭化物、ヨウ化物、酢酸塩、酪酸塩、酪酸塩、ステアリン酸塩およびナフテン酸塩の水和物および非水和物等である。これら触媒は1種で十分な効果を発揮するが、2種以上混合して使用することも可能である。特に好ましい触媒は酢酸ナトリウム、酢酸ニッケル(II)の水和物および非水和物、または酢酸コバルト(II)の水和物および非水和物である。触媒の使用量は用いるマレイミド酸誘導体1モルに対し $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.2$ モル、好ましくは $2.0 \times 10^{-3} \sim 0.5$ モルの範囲である。触媒の使用量が 1.0×10^{-3} モルより少ない場合には反応速度が小さく、脱水環化反応は長時間を要するようになり、一方、1.2モルより多い場合には好ましくない副反応が生じイソプロベニルフェニルマレイミド誘導体の収率が低下する。

また、本発明において使用される第三級アミンはトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のような炭素原子数 $3 \sim 20$ のアルキル基を有するトリアルキルアミン、N, N-ジエチルシクロヘキシルアミン、N, N-ジメチル

ベンジルアミン、N-メチルピペリジン、1,4-ジアザビシクロ〔2.2.2〕-オクタン、1,8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕-7-ウンデセン、N-メチルモルホリン等である。これら第三級アミンは2種以上混合して使用してもよい。特に望ましい第三級アミンはトリエチルアミンである。第三級アミンの使用量はマレアミド酸誘導体1モルに対し0.01~1.1モルの範囲であり、好ましくは0.05~0.6モルの範囲である。

さらに、本発明における脱水剤とはマレアミド酸誘導体のマレアミド基に作用してイミド基とし自身は水和物または加水分解される化合物、あるいは脱水能力が極めて大きい化合物で、無機化合物系脱水剤として代表的な化合物は五酸化リン、正リン酸、ピロリン酸、縮合リン酸、硫酸、硫酸ナトリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム等であり、有機化合物系の脱水剤として代表的な化合物は無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水吉草酸、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水安息香酸、無水フタル酸等のカルボン酸無水物

成させる反応温度は、20~100℃の範囲で行なわれ、より好ましくは、40~80℃の範囲である。また、反応時間は0.5~8時間の範囲であり、より好ましくは2~4時間の範囲であり、反応は反応系を液相に保つに十分なる圧力下で進行する。

上記反応条件による反応終了後、反応液を冷却し、得られた均一相の反応液に沈澱剤を徐々に添加して目的物の沈澱を得る。

しかし、反応液を水等の沈澱剤中に直接添加すれば生成したマレイミドは有機溶剤との親和力が大なためタール状となる。したがって、マレイミドの水中における分散効果を高め、良好な粒子状沈澱を得るためにマレイミド生成後の均一相の反応液にアルコール類を添加する。アルコール類としてはメチルアルコール、エチルアルコール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ブチルアルコール等であり、その使用量は反応液100g当り0.05~200gの範囲であり、好ましくは1.0~50gの範囲である。アルコール類の使用量が0.05g

特開昭60-64958(4)

である。またこれら脱水剤は2種以上混合して使用することも可能である。特に好ましい脱水剤は取扱いが容易でありかつ脱水環化反応後の後処理の容易な点で無水酢酸または縮合リン酸である。脱水剤の使用量はマレアミド酸誘導体のアミド炭素1当量に対し0.2~3モルの範囲であり、望ましくは0.3~2モルの範囲である。

本発明のイソプロベニルフェニルマレイミド酸誘導体の製造において触媒、第三級アミンおよび脱水剤は任意の順序で添加することが可能であるが、望ましくは触媒、第三級アミン、つぎに脱水剤の順序で添加する。脱水剤として、五酸化リン、正リン酸、ピロリン酸、縮合リン酸、硫酸、酸化カルシウム、酸化バリウム等の無機化合物を用いた場合には特に触媒および第三級アミンを添加しなくても脱水環化反応は進行する。また縮合リン酸、硫酸、無水酢酸等の脱水剤はそのまま反応触媒の働きを有するけれども有機溶剤の存在のもとで脱水環化反応を行なわせた方が好ましい。

マレアミド酸を脱水環化させてマレイミドを生

未消費ではマレイミドはタール状となり、200gを超えるとマレイミドはコロイドとなり処理が極めて困難となる。なおこれらアルコール類は水を沈澱剤として使用しない場合には代って沈澱剤の働きをもする。

このように、反応終了液にアルコール類を添加した後、沈澱剤を添加して、良好な粒子状の生成物を得る。

用いられる沈澱剤としては水、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ブチルアルコール、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルイソブチルエーテル、エチルイソプロピルエーテル、クロロホルム、クロロベンゼンなどイソプロベニルフェニルマレイミド誘導体またはその2量体の溶解度が極めて小さくかつ反応溶液の溶剤と相溶性のある化合物を上げることができる。

これら化合物の中で水またはメタノールが取り扱い易さ、安価および環境衛生の点で好ましい沈澱

剤である。沈澱剤の使用量は反応液量の 0.3~5.0 倍容量で十分である。沈澱を析出させるには、反応液に沈澱剤を添加する方法または沈澱剤に反応液を添加する方法があるが、いずれの方法であっても良好な粒子状のマレイミド類が得られる。得られたイソプロベニルフェニルマレイミド誘導体を精製する方法として次の操作を行なう。すなわち反応液から沈澱として析出し、ついで母液と分離されたケーキを水中に投入して得られるスラリー液に炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどの塩基性化合物をスラリー液の PH が 8.0~9.0 の範囲になるまで添加して中和し、さらにケーキを分離し水洗浄を適度繰返し、メタノールにて十分洗浄精製した後に乾燥して目的化合物を得る。この場合、沈澱のスラリー液を炭酸ナトリウムなどの塩基性化合物にて中和することは必ずしも必須条件ではなく、沈澱に対する数回の水洗浄の後、アルコール類にて洗浄することで精製の効果は十分に発現されるものであるが、沈澱のスラリー液を塩基性化合物にて中和すれば相乗効果により得

る分野に多大の利用価値および広範な用途を有している。

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例 1

無水マレイン酸 4.32 g をアセトン 400 ml に溶解し、この溶液の温度を 20℃ に保持して p-イソプロベニルアニリン 5.33 g を撹拌しながら徐々に添加した。該反応液を温度 20℃ で 1 時間 40 分間撹拌した。反応液は黄色のスラリー溶液となった。つぎに該スラリー液に酢酸コバルト四水和物 0.8 g、トリエチルアミン 1.4 g および無水酢酸 5.0 g を撹拌しながら添加した。添加終了後スラリー液を 60℃ まで昇温し、この温度にて 2 時間撹拌した。反応液は褐色の透明な溶液となった。つぎに該溶液を室温まで冷却しメタノール 40 ml を添加した後、十分撹拌している 4000 ml の水中に徐々に添加し、そして沈澱する固体を浮別した。この沈澱を水洗し、つぎに炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、その後十分水洗した。温度 60℃、減圧下に乾燥し、N-p-イソプロベニ

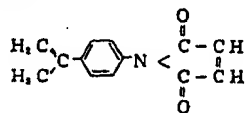
特開明 60- 64958(5)

られる目的化合物であるマレイミド類はより一層精製される。ここにおいて洗浄剤として用いられるアルコール類はメチルアルコール、エチルアルコール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール等が適当である。アルコール類の使用量は得られた沈澱重量の 1.1~8.0 倍重量で十分である。またアルコール類による洗浄は得られたマレイミド類の乾燥工程が短縮される利点をもたらす。

本発明のマレイミド類は新規な化合物であって、分子内に 2 個以上の二重結合を含有する比較的低分子の化合物であり、単独または他の適当なモノマーあるいはポリマーと組合せて重合反応を起こし、いわゆる三次元構造を主体とする熱硬化性樹脂の硬化物を形成する。このイミド化合物を有する熱硬化性樹脂の硬化物は耐熱性、寸法安定性、成型の容易さに特徴を有し電気および機械分野においてワニス、積層板、成型材料、粉体塗料、接着剤などに広く利用される。さらに該マレイミド類は塗料、ゴム系など特異な機能が要求される版

ルフェニルマレイミド (融点 109~117℃)

81% が得られた。p-イソプロベニルアニリン出発物質に対する収率は 95% であった。目的物は赤外線吸収スペクトル、核磁気共鳴吸収スペクトルおよび元素分析値より次式の構造を有する p-イソプロベニルフェニルマレイミドであることを確認した。



赤外線吸収スペクトル

グループ	吸収位置
>C=O (カルボニル基)	1710 cm^{-1}
-N< (イミド基)	1765 cm^{-1}

核磁気共鳴吸収スペクトル (D₂O-DMSO 溶液)

グループ	輝度 (δ 値) ppm
-CH ₂	2.12
=CH ₂	5.11, 5.45
HC- HC-	7.12



7.28, 7.58

特開昭 60- 64958 (6)

元素分析値

	C	H	N
計算値 %	73.23	5.20	6.57
分析値 %	73.12	5.24	6.49

特許出願人

三井東圧化学株式会社

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06273930
PUBLICATION DATE : 30-09-94

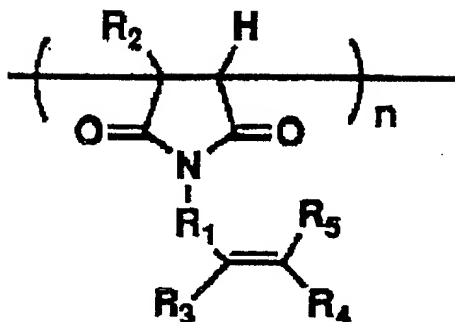
APPLICATION DATE : 18-03-93
APPLICATION NUMBER : 05059142

APPLICANT : HITACHI LTD;

INVENTOR : TAKAHASHI AKIO;

INT.CL. : G03F 7/038 G03F 7/038 B32B 27/28
C08F299/00 G03F 7/027 H01L 23/29
H01L 23/31 H05K 1/03 H05K 3/46

TITLE : CURABLE RESIN COMPOSITION AND
MULTILAYER PRINTED CIRCUIT
BOARD USING THE SAME AND ITS
MANUFACTURE



ABSTRACT : PURPOSE: To form a heat-resistant relief pattern by incorporating a photopolymerization initiator and/or a heat polymerization initiator each in a specified ratio to a specified copolymer.

CONSTITUTION: The curable resin composition contains 0.5-10 pts.wt. of the polymerization initiator and/or the heat polymerization initiator in 100 pts.wt. of the copolymer having a repeating unit represented by formula I in which R₁ is a 6-15 C organic residue having an aromatic ring; R₂ is H, phenyl, or alkoxyphenyl; and each of R₃-R₅ is H or ≤9C alkyl and at least 2 of them is H. The photopolymerization initiator is embodied by an azido compound having a chalcon structure, and the radical polymerization initiator is embodied by benzoyl peroxide and p-chlorobenzoyl peroxide and the like, and the cured resin composition can be enhanced in heat resistance by introducing polymaleimido derivatives having curable unsaturated double bonds in the side chains.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-273930

(43) 公開日 平成6年(1994)9月30日

(51) Int.Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
G 0 3 F 7/038 5 0 1
5 0 4
B 3 2 B 27/28 8413-4F
C 0 8 F 299/00 M R N 7442-4 J
8617-4M H 0 1 L 23/ 30 R
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-59142

(22) 出願日 平成5年(1993)3月18日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 西村 伸

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 天羽 悟

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 川井 良憲

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 弁理士 高橋 明夫 (外1名)

最終頁に続く

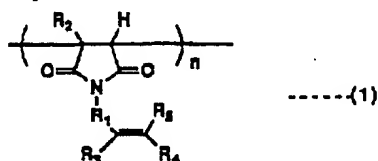
(54) 【発明の名称】 硬化性樹脂組成物とそれを用いた多層プリント配線板およびその製法

(57) 【要約】

線板の絶縁性パターンとして優れている。

【構成】一般式(1)(但し、式中R₁は芳香環を含む炭素数6~15の有機残基、R₂は水素、フェニル基、アルコキシフェニル基、R₃、R₄、R₅は水素、炭素数9以下のアルキル基を示し、R₃、R₄、R₅の少なくとも二つは水素を示す。)で表わされる繰返し単位を有する共重合体100重量部に対し、光重合開始剤及び/または熱重合開始剤10~0.5重量部を含む硬化性樹脂組成物およびそれをパターン絶縁に用いた多層プリント配線板。

【化21】

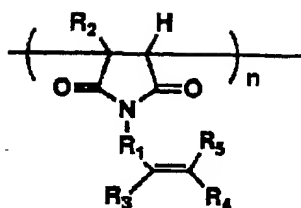


【効果】ポリマレイミド骨格と不飽和二重結合を側鎖に有し、光重合開始剤の添加によって光反応性に優れ、硬化後の耐熱性が優れた硬化物を与えるので、プリント配

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)

*【化1】

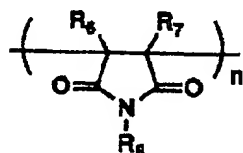


----- (1)

(但し、式中R₁は芳香環を含む炭素数6～15の有機残基、R₂は水素、フェニル基、アルコキシフェニル基、R₃、R₄、R₅は水素、炭素数9以下のアルキル基を示し、R₃、R₄、R₅の少なくとも二つは水素を示す。)で表わされる繰返し単位を有する共重合体100重量部に対し、光重合開始剤及び/または熱重合開始剤のそれぞれを0.5～10重量部を含むことを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 一般式(2)

【化2】

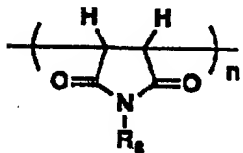


----- (2)

(但し、式中R₆、R₇、R₈は水素、炭素数1～20の有機残基を示す。)で表わされる繰返し単位を有する化合物を含む請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 一般式(3)

【化3】

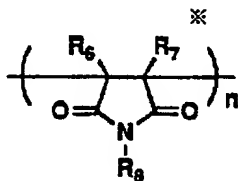


----- (3)

(但し、式中R₆、R₇、R₈は水素、炭素数1～20の有機残基を示す。)で表わされる繰返し単位を有する化合物を含む請求項4に記載の多層プリント配線板。

【請求項6】 前記樹脂組成物が一般式(3)

【化6】

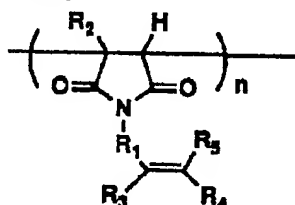


----- (2)

10 ※ (但し、式中R₁はフェニル基、アルコキシフェニル基、ヒドロキシフェニル基、安息香酸残基、ピロリドン残基を表わす。)で表わされる繰返し単位を有する化合物を含む請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 一般式(1)

【化4】

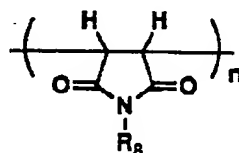


----- (1)

(但し、式中R₁は芳香環を含む炭素数6～15の有機残基、R₂は水素、フェニル基、アルコキシフェニル基、R₃、R₄、R₅は水素、炭素数9以下のアルキル基を示し、R₃、R₄、R₅の少なくとも二つは水素を示す。)で表わされる繰返し単位を有する共重合体100重量部に対し、光重合開始剤及び/または熱重合開始剤のそれぞれを0.5～10重量部を含む樹脂組成物の硬化物からなるフィルムの少なくとも片面に配線回路が形成されており、該配線回路を有するフィルムが積層、接着されていることを特徴とする多層プリント配線板。

【請求項5】 前記樹脂組成物が一般式(2)

【化5】



----- (3)

(但し、式中R₁はフェニル基、アルコキシフェニル基、ヒドロキシフェニル基、安息香酸残基、ピロリドン

残基を表わす。) で表わされる繰返し単位を有する化合物を含む請求項4に記載の多層プリント配線板。

【請求項7】 前記一般式(1)及び光重合開始剤を含む光硬化性樹脂組成物の被膜を基板上に形成した後、露光、現像して回路のネガパターンを形成し、次いで上記被膜が形成されていない回路パターン部にめっきにより配線回路を形成したプリント配線板を積層、接着して多層化することを特徴とする多層プリント配線板の製法。

【請求項8】 前記一般式(1)及び熱重合開始剤を含む熱硬化性樹脂組成物からなる基板上に、前記一般式(1)及び光重合開始剤を含む光硬化性樹脂組成物の被膜を形成した後、露光、現像して回路のネガパターンを形成し、次いで上記被膜が形成されていない回路パターン部にめっきにより配線回路を形成したプリント配線板を積層、接着して多層化することを特徴とする多層プリント配線板の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は熱及び光により硬化し、耐熱性に優れた硬化物を与える硬化性樹脂組成物およびそれをを用いた多層プリント配線板に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子計算機の大容量、小型化に伴い、それに用いるプリント配線板の高密度化の要求が高まっている。高密度プリント配線板は図1に示すような基本工程からなるフルアディティブ法で製造される。

【0003】 (a) 基板上にめっきレジスト層を設ける工程。

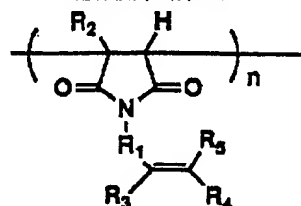
【0004】 (b) 露光、現像して必要なレリーフパターンを形成する工程。

【0005】 (c) めっきにより配線パターンを形成する工程。

【0006】 (d) プリント配線板を多層化する工程。

【0007】 上記フルアディティブ法で使用されるめっきレジストは、最終的に配線間の絶縁層となることが望ましい。これによって配線の剥離、多層化時の配線のずれ等を防止できるので、高アスペクト比の配線を有するプリント配線板を多層化することができる。

【0008】 絶縁材料としてプリント配線板内に残るめ*



----- (1)

【0018】 (但し、式中R₁は芳香環を含む炭素数6～15の有機残基、R₂は水素、フェニル基、アルコキシフェニル基、R₃、R₄、R₅は水素、炭素数9以下のアルキル基を示し、R₁、R₄、R₅の少なくとも二つは

*つきレジストとしては絶縁性、耐熱性等が優れていることが要求される。更にまた、高密度、小型化の要求に対して絶縁層の低誘電率化が要求されている。

【0009】 従来、配線基板としては、ガラスクロス等の補強材にマレイミド誘導体及びスチリル誘導体よりなる樹脂組成物を含浸したプリプレグが知られている(特開平2-99545号公報)。このプリプレグは成型作業性に優れ、耐熱性、難燃性の多層基板用積層材料として知られている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、ガラスクロス等の無機補強材は、樹脂組成物に比べて比誘電率が高い。従って、樹脂組成物の比誘電率を低減してもガラスクロスで補強された絶縁板の低誘電率化にはおのずと限界がある。

【0011】 また、前記マレイミド誘導体及びスチリル誘導体よりなる樹脂組成物を用いてレリーフパターンを作製することが困難なために、基板表面に、例えば、アクリレート系樹脂のレジストを用いる等して配線パターンを形成し、多層化接着して多層配線板が作製されている。

【0012】 アクリレート系レジストを用いた場合、レリーフパターンの耐熱性が低いためにパターン形成後該レリーフパターンを剥離し、別の材料で新たに絶縁層を形成して用いている。しかし、一旦配線パターンを形成した基板表面はパターンによる凹凸が存在し、多層化による高密度化には限界がある。

【0013】 本発明の目的は、多層板用積層材料と同等の耐熱性を有するレリーフパターンを形成できる樹脂組成物を提供することにある。

【0014】 また、本発明の他の目的は、上記樹脂組成物を用いることにより表面の凹凸がない多層プリント配線板とその製法を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】 前記課題を解決する本発明の要旨は次のとおりである。

【0016】 (1) 一般式(1)

【0017】

【化7】

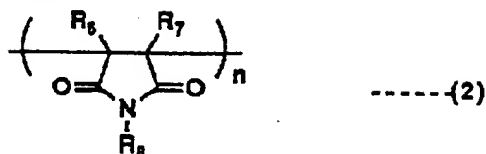
水素を示す。) で表わされる繰返し単位を有する共重合体100重量部に対し、光重合開始剤及び/または熱重合開始剤10～0.5重量部を含むことを特徴とする硬化性樹脂組成物。

5

【0019】〔2〕 一般式(2)

【0020】

〔化8〕

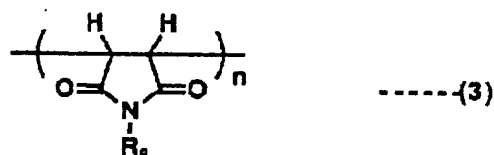


【0021】(但し、式中 R_6 、 R_7 、 R_8 は水素、炭素数1~20の有機残基を示す。)で表わされる繰返し単位を有する化合物を含む前記〔1〕に記載の硬化性樹脂組成物。

【0022】〔3〕 一般式(3)

【0023】

〔化9〕



【0024】(但し、式中 R_8 はフェニル基、アルコキシフェニル基、ヒドロキシフェニル基、安息香酸残基、ピロリドン残基を表わす。)で表わされる繰返し単位を有する化合物を含む前記〔1〕に記載の硬化性樹脂組成物。

【0025】〔4〕 前記一般式(1)で表わされる繰返し単位を有する共重合体100重量部に対し、光重合開始剤及び/または熱重合開始剤10~0.5重量部を

6

含む樹脂組成物の硬化物からなるフィルムの少なくとも片面に配線回路が形成されており、該配線回路が形成されたフィルムが積層、接着されていることを特徴とする多層プリント配線板。

【0026】〔5〕 前記樹脂組成物が前記一般式(2)で表わされる繰返し単位を有する化合物を含む前記〔4〕に記載の多層プリント配線板。

【0027】〔6〕 前記樹脂組成物が前記一般式(3)で表わされる繰返し単位を有する化合物を含む前記〔4〕に記載の多層プリント配線板。

【0028】〔7〕 前記一般式(1)及び光重合開始剤を含む光硬化性樹脂組成物の被膜を基板上に形成した後、露光、現像して回路のネガパターンを形成し、次いで上記被膜が形成されていない回路パターン部にめっきにより配線回路を形成したプリント配線板を積層、接着して多層化する多層プリント配線板の製法。

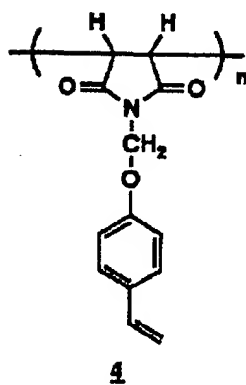
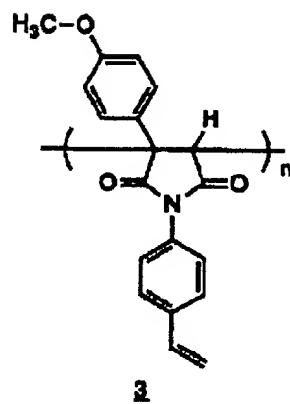
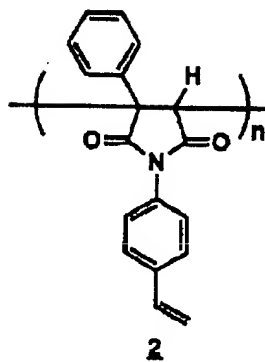
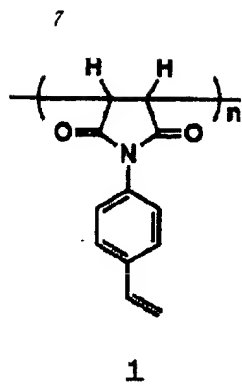
【0029】〔8〕 前記一般式(1)及び熱重合開始剤を含む熱硬化性樹脂組成物からなる基板上に、前記一般式(1)及び光重合開始剤を含む光硬化性樹脂組成物の被膜を形成した後、露光、現像して回路のネガパターンを形成し、次いで上記被膜が形成されていない回路パターン部にめっきにより配線回路を形成したプリント配線板を積層、接着して多層化する多層プリント配線板の製法。

【0030】前記一般式(1)で表わされる繰返し単位を有する化合物の具体例としては下式1~33で示されるものがある。

【0031】

〔化10〕

(5)

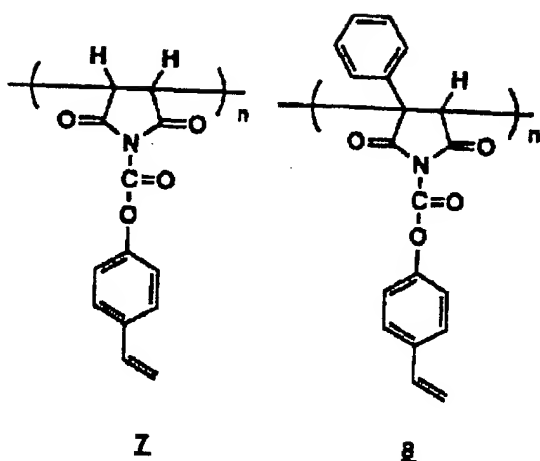
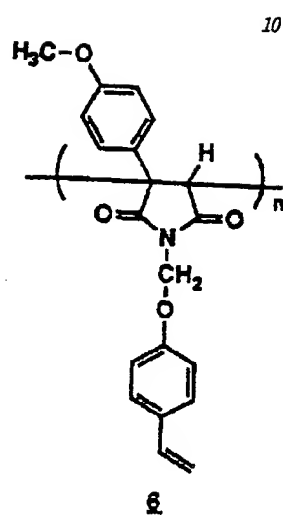
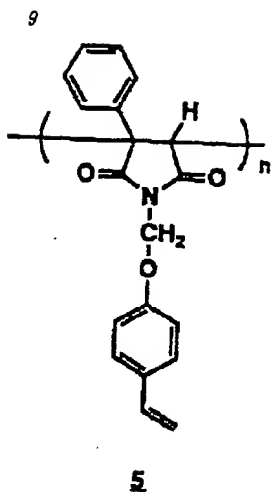


[0032]

[化11]

(6)

特開平6-273930



[化12]

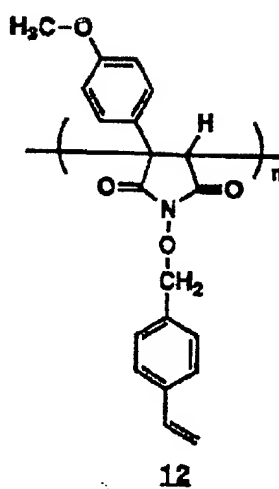
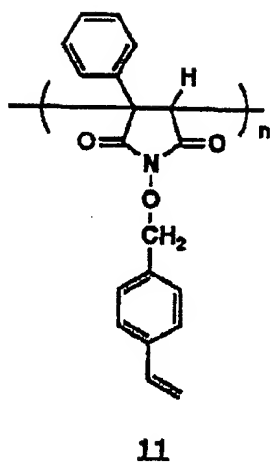
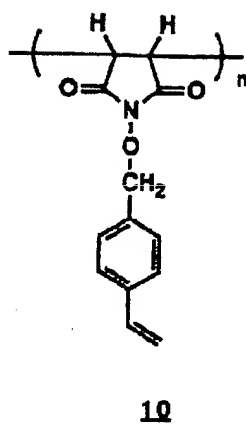
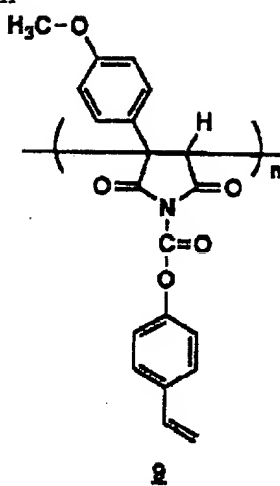
[0033]

(7)

特開平6-273930

11

12



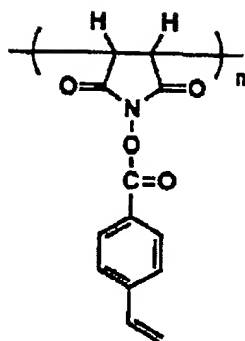
[0034]

[化13]

(8)

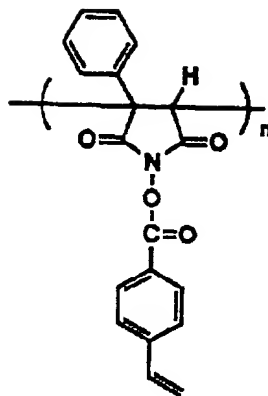
特開平6-273930

13

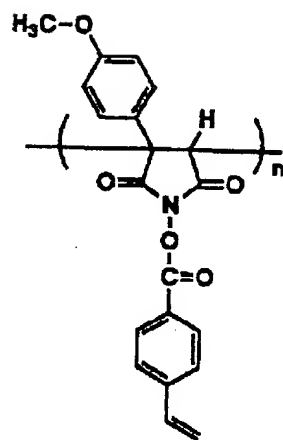


13

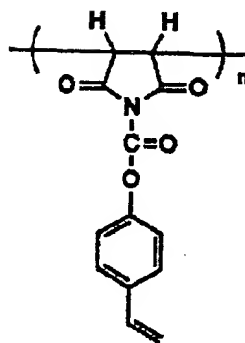
14



14



15



16

[0035]

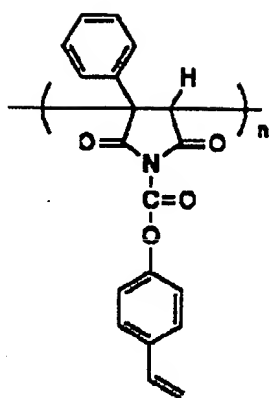
[化14]

(9)

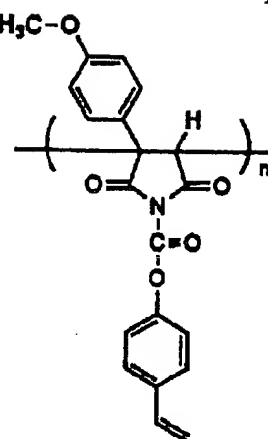
特開平6-273930

15

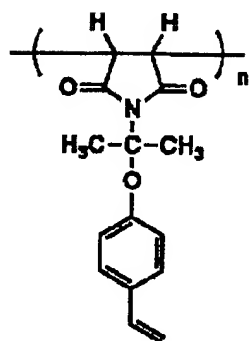
16



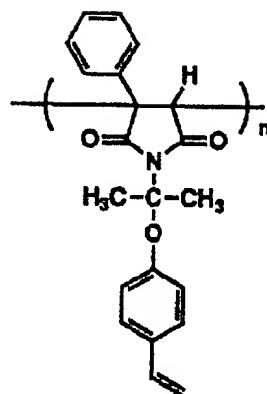
17



18



19



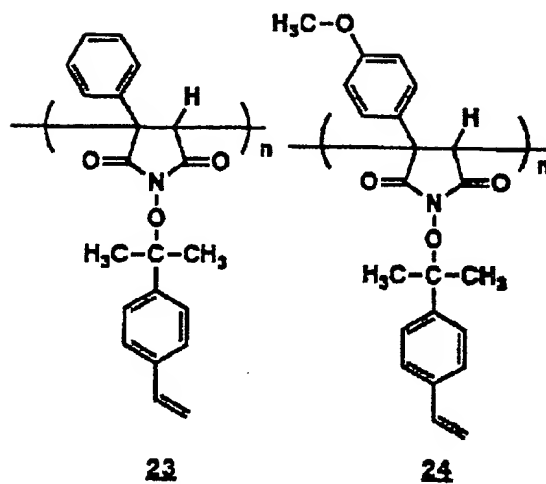
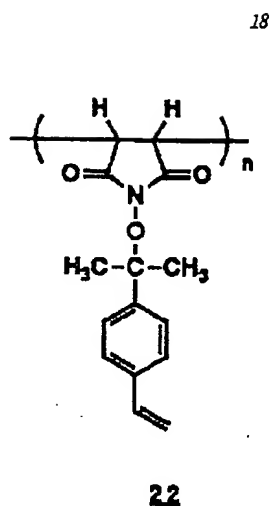
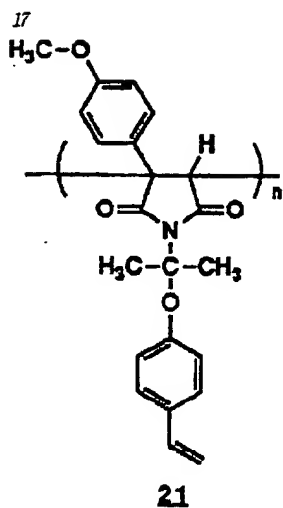
20

[0036]

[化15]

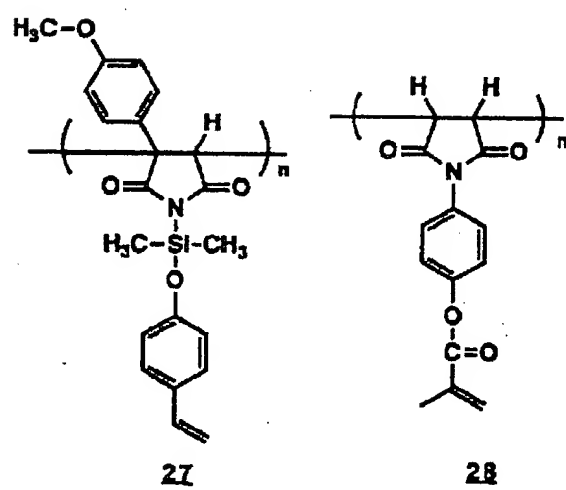
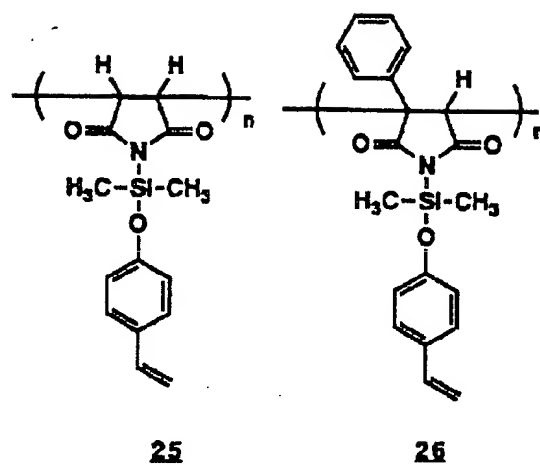
(10)

特開平6-273930



[0037]

[化16]

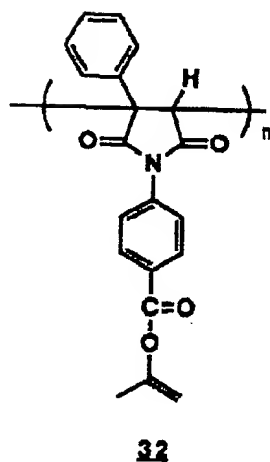
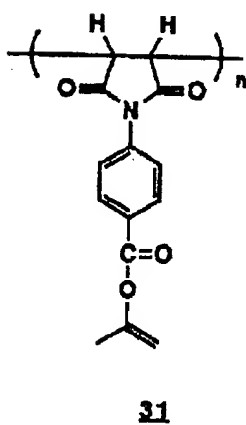
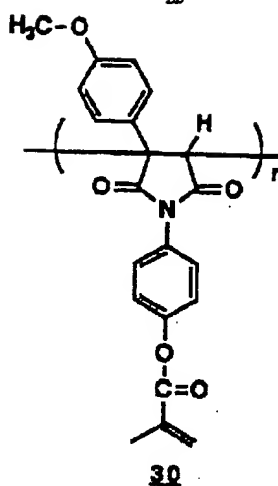
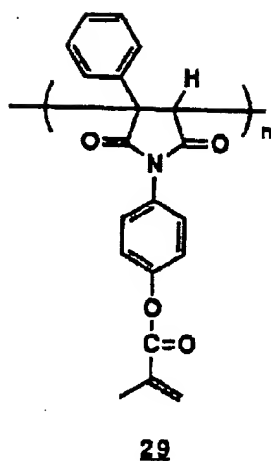


(12)

特開平6-273930

21

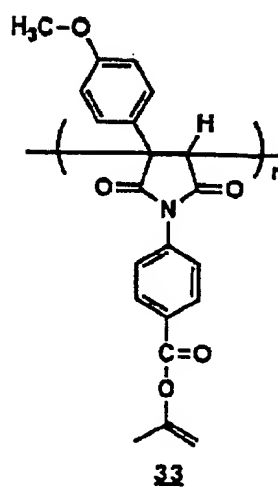
22



[0039]

[化18]

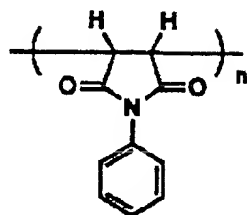
40



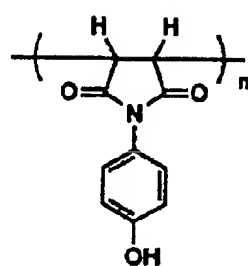
50

【0040】また、前記一般式(2)(3)で表わされる繰り返し単位を有する化合物の具体例としては下式(a)～(f)で示されるものがある。

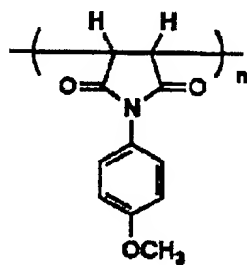
*



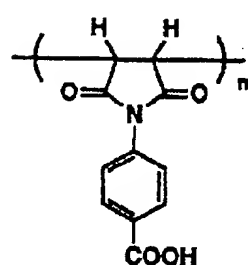
(a)



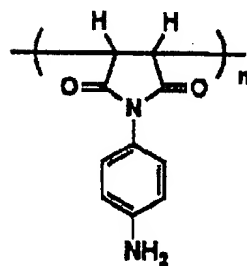
(b)



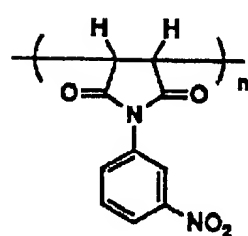
(c)



(d)



(e)

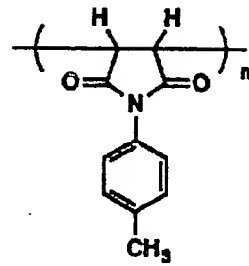


(f)

【0042】

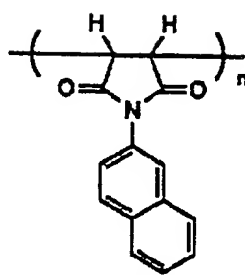
【化20】

25

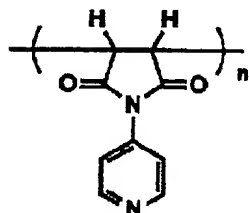


(g)

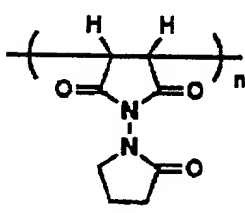
26



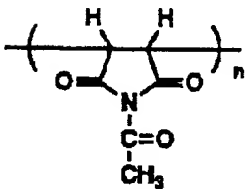
(h)



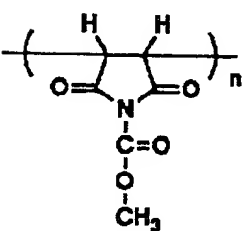
(i)



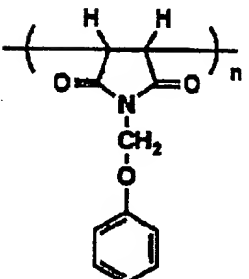
(j)



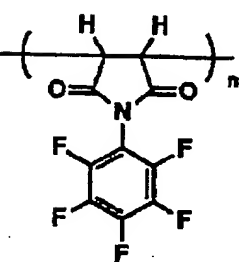
(k)



(l)



(m)



(n)

【0043】前記光重合開始剤として、例えば、カルコン構造を有するアジド化合物がある。また、ラジカル重合開始剤として、例えば、ベンゾイルパーオキサド、バラクロベンゾイルパーオキサド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサド、ラウロイルパーオキサド、ジクミルパーオキシド、アセチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、ビス(1-ヒドロキシシクロヘキシルパーオキシド)、2,5-ジメチルヘキサノ-2,5-ジヒドロパーオキシド、t-ブチルパーベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-(t-ブチルパーオキシ)ヘキサ

40

ン、2,5-ジメチル-2,5-(t-ブチルパーオキシ)ヘキシノ-3,2,5-ジメチルヘキシノ-2,5-ジ(パーオキシベンゾエート)、クメンヒドロパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド、t-ブチルオキシアセテート、t-ブチルパーオキシオクテート、t-ブチルオキシイソブチレート、ジベンジルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシフタレート等がある。これの1種以上を用いることができる。

【0044】

【作用】本発明の樹脂組成物は、側鎖に硬化性不飽和二重結合を有するマレイミド誘導体の重合体を含むことに

50

より、硬化物の耐熱性を向上することができる。即ち、主骨格であるポリマレイミド構造がガラス転移温度、熱分解温度が向上するためである。

【0045】また、側鎖に不飽和結合を有する官能基を含み、配合された光重合開始剤より光照射でレリーフパターンを容易に形成することができる。特に、カルコン構造を有するアジド化合物を光重合開始剤とした場合、反応性の高いアジド基により架橋点が増え、更に、カルコン構造が開環して形成する架橋点によって耐熱性が向上する。

【0046】これによって形成されたパターンは、基板と同等の耐熱性を有しているため絶縁層として残すことができ、従来のパターン除去による基板表面の凹凸を解消することができる。

【0047】

【実施例】本発明を実施例を示して具体的に説明する。

【0048】【実施例 1】p-アミノステレン51.4g、マレイン酸無水物（和光純薬製）42.1gをジエチルエーテル2リットル中に入れ、室温で2時間反応させてN-(p-ビニルフェニル)マレアニリク酸を得た（収量91.0g）。

【0049】上記のN-(p-ビニルフェニル)マレアニリク酸10.9g、無水酢酸200ml、無水酢酸ナトリウム2gを100℃で1時間反応させてN-(p-ビニルフェニル)マレイミドを得た（収量4.2g）。

【0050】次に、上記のN-(p-ビニルフェニル)マレイミドとN-フェニルマレイミドのアニオン重合による共重合体を得た。反応条件は、t-ブトキシカリウム（関東化学製）0.2mmol、N-(p-ビニルフェニル)マレイミド2.0mmol、N-フェニルマレイミド3.0mmol、テトラヒドロフラン溶液の合計15mlを窒素下、0℃、24時間反応させた。ポリマ収率は約60mol%、ステレン換算数平均分子量（GPC）は約8000であった。

【0051】上記のN-(ビニルフェニル)マレイミドとN-フェニルマレイミド（モル比2:3）との共重合体の20重量%溶液に、ポリマ成分100重量部に対して4,4'-ジアジドカルコン（シンコウ技研製）を10重量部添加した。

【0052】このテトラヒドロフラン溶液をガラス板上に塗布、乾燥して、膜厚約10μmフィルムを作成し

た。

【0053】上記フィルムを高圧水銀ランプを用いて500mJ露光した。この露光フィルムをテトラヒドロフランに1分間浸したが膜には何ら変化が生じなかった。

【0054】同様に露光したポリマの熱特性を調べた。昇温速度5℃/分で窒素下における5%重量減少温度を観測したところ約400℃で分解した。また、示差走査熱分析の結果、熱架橋反応による発熱が約160℃に認められた（昇温速度10℃/分）。

10 【0055】【比較例 1】実施例1で得たN-(p-ビニルフェニル)マレイミドとN-フェニルマレイミドのアニオン重合による共重合体だけの20重量%テトラヒドロフラン溶液をガラス板上に塗布、乾燥して、膜厚約10μmフィルムを作成した。

【0056】上記フィルムを実施例1と同様に露光した後、テトラヒドロフランに1分間浸したところ完全に溶解した。

【0057】同様に露光したポリマの熱特性を、昇温速度5℃/分で窒素下における5%重量減少温度で観測したところ約420℃で分解した。また、示差走査熱分析の結果、熱架橋反応による発熱が約160℃に認められた（昇温速度10℃/分）。

【0058】【実施例 2】実施例1と同様にして作成したN-(ビニルフェニル)マレイミドとN-フェニルマレイミドとの共重合体（モル比で4:1）の20重量%溶液に、ポリマ成分100重量部に対して10重量部の4,4'-ジアジドカルコンを添加した。

30 【0059】上記溶液を実施例1と同様にしてガラス板で膜厚約10μmのフィルムを形成し、露光した。これをテトラヒドロフランに1分間浸したが膜には何ら変化が生じなかった。同様に露光したポリマの昇温速度5℃/分で窒素下における5%重量減少温度を観測したところ約400℃で分解した。また、示差走査熱分析の結果、熱架橋反応による発熱約170℃が認められた（昇温速度10℃/分）。

【0060】【実施例 3】表1に示すマレイミド共重合体について実施例1と同様に4,4'-ジアジドカルコンを添加し、露光、現像した。表1の全ての共重合体が光架橋することを確認した。

【0061】

【表1】

		一般式(2)、(3)で表わされる化合物															
		a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o	
一般式(1)で表わされる化合物	1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	11	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	12	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	13	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	14	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	15	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	16	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	17	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	18	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	19	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	20	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	21	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	22	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	23	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	24	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	25	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	26	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	27	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	28	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	29	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	30	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	31	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	32	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	33	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

○：シート状に成形でき熱および光により硬化した樹脂組成物を表す

【0062】〔実施例 4〕2,2'-[ビス(N-フェニルマレイミド)]プロパンをガラスクロスに含浸させた後、加圧、加熱して基板を作製した。これを日立化成工業製のHS10SB液で処理して表面にめっき触媒を付着させた。乾燥後、実施例2で作成した感光樹脂溶液を塗布、乾燥し、膜厚約10μmの塗膜を形成した。これにライン/スペースが100μm/100μmの模擬パターンを露光(露光量500mJ)し、次いでジクロロメタンで現像したところレリーフパターンが得られた。

【0063】上記レリーフパターンを形成した基板を200℃で20分加熱後、硫酸銅0.04mol/l、エチレンジアミン四酢酸0.08mol/l、ホルムアルデヒド0.03mol/l、2,2-ジピリジル30mg/l、ポリエチレングリコール10g/lに水酸化ナトリウムを配合してpH12.6に調整しためっき液を用いて、浸漬法により銅めっきし配線パターンを形成した(めっき条件:70℃、3時間)。

【0064】得られた模擬プリント配線板を2,2'-[ビス(N-フェニルマレイミド)]プロパンをガラス

クロスに含浸させたブリブレグ介在させて積層接着し、4層の多層プリント配線板を作製した。

【0065】上記多層プリント配線板は、フルアディティブ法による微細化配線が可能であり、平坦な表面を有し、かつ、絶縁特性および耐熱性に優れ、低比誘電率のものを得ることができた。

【0066】

【発明の効果】本発明の硬化性樹脂組成物は、耐熱性に優れたポリマレイミド骨格にビニル基等の不飽和二重結合を側鎖に有し、溶解性に優れており、光重合開始剤として、特に、カルコン構造を有するアジド化合物を添加したことによって光反応性に優れ、硬化後の耐熱性が優れた硬化物を与える。従って、プリント配線板の絶縁性パターンとして優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】フルアディティブ法による多層プリント配線板の製造工程の概略断面図である。

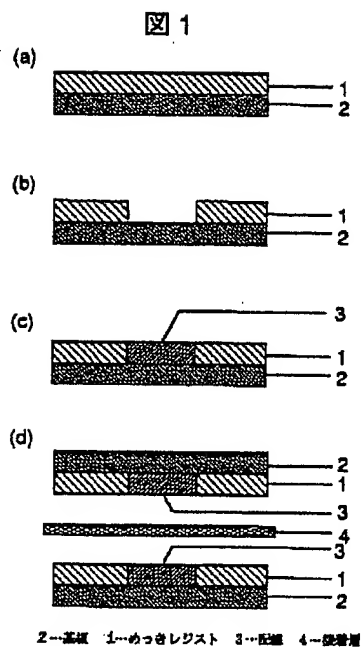
【符号の説明】

1…めっきレジスト、2…基板、3…配線、4…接着層。

(17)

特開平6-273930

【図1】



フロントページの続き

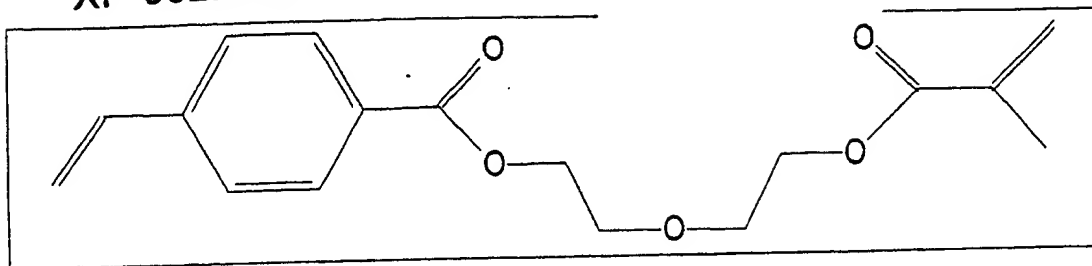
(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/027	5 1 4			
H 0 1 L 23/29				
23/31				
H 0 5 K 1/03		D 7011-4E		
3/46		T 6921-4E		

(72)発明者 佐通 祐一
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 三輪 崇夫
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 高橋 昭雄
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

XP-002246913



Substance

Beilstein Registry Number	2597210
Chemical Name	Triethylenglykol-(p-vinyl-benzoat)-methacrylat
Autoname	4-vinyl-benzoic acid 2-[2-(2-methyl-acryloyloxy)-ethoxy]-ethyl ester
Molecular Formula	C ₁₇ H ₂₀ O ₅
Molecular Weight	304.34
Lawson Number	10656, 1302, 514
Compound Type	isocyclic
Constitution ID	2339209
Tautomer ID	2445279
Beilstein Reference	5-09
Entry Date	1989/07/05
Update Date	1989/07/26

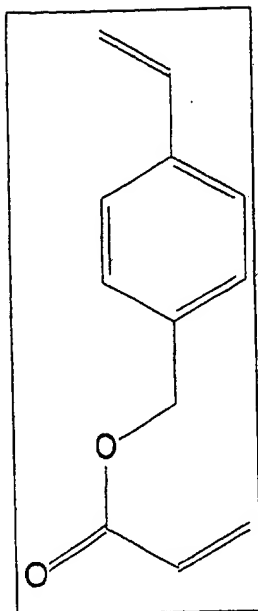
Reaction

Reaction ID	<u>7664862</u>
Product BRN	2597210 Triethylenglykol-(p-vinyl-benzoat)-methacrylat
No. of Reaction Details	1
Reaction Classification	Preparation (half reaction)

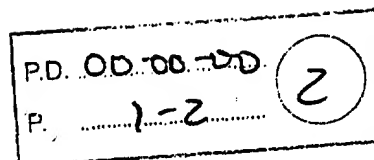
Ref. 1 5006427; Journal; Zaitsev; Shtraikhman; JAPUAW; J.Appl.Chem.USSR (Engl.Transl.); 40; 1967; 1486; ZPKHAB; Zh.Prikl.Khim.(Leningrad); 40; 1967; 1547;

Infrared Spectra

Description	IR
Ref. 1	<u>5006427</u> ; Journal; Zaitsev; Shtraikhman; JAPUAW; J.Appl.Chem.USSR (Engl.Transl.); 40; 1967; 1486; ZPKHAB; Zh.Prikl.Khim.(Leningrad); 40; 1967; 1547;



XP-002246914



Substance

Beilstein Registry Number	2441124
Beilstein Preferred RN	56552-13-7
CAS Registry Number	56552-13-7
Chemical Name	p-(Acryloyloxymethyl)-styren
Autoname	acrylic acid 4-vinyl-benzyl ester
Molecular Formula	C ₁₂ H ₁₂ O ₂
Molecular Weight	188.23
Lawson Number	5351, 1292
Compound Type	isocyclic
Constitution ID	2216403
Tautomer ID	2326755
Beilstein Reference	5-06
Entry Date	1989/07/05
Update Date	1989/07/26

Reaction

Reaction ID	<u>7595241</u>
Product BRN	2441124 p-(Acryloyloxymethyl)-styren
No. of Reaction Details	1
Reaction Classification	Preparation (half reaction)

Ref. 1 4502867; Journal; Kataoka et al.; NKAKB8; Nippon Kagaku Kaishi; 1975; 1228,1229;

Boiling Point

VALUE (BP)	Pressure (.P)	Note	Ref.
C	Torr		

104 - 106	0.8		1
-----------	-----	--	---

Ref. 1 4502867; Journal; Kataoka et al.; NKAKB8; Nippon Kagaku Kaishi; 1975; 1228,1229;

Density of the Liquid

VALUE (DEN)	Ref. Temp. (.RT) C	Meas. Temp. (.MT) C	Note	Ref.
1.0593	4	25		1

Ref. 1 4502867; Journal; Kataoka et al.; NKAKB8; Nippon Kagaku Kaishi; 1975; 1228,1229;

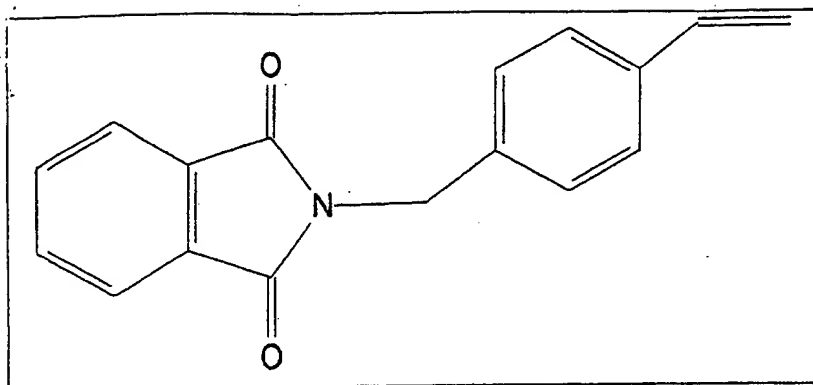
Refractive Index

VALUE (RI)	Wavelength (.W) nm	Temperature (.T) C	Note	Ref.
1.5224	589	25		1

Ref. 1 4502867; Journal; Kataoka et al.; NKAKB8; Nippon Kagaku Kaishi; 1975; 1228,1229;

Infrared Spectra

Description	Bands
Ref. 1	<u>4502867</u> ; Journal; Kataoka et al.; NKAKB8; Nippon Kagaku Kaishi; 1975; 1228,1229;



XP-002246915

P.D. 00-00-00	3
P. 1-3	

Substance

Beilstein Registry Number	1470630
Beilstein Preferred RN	63413-74-1
CAS Registry Number	63413-74-1
Chemical Name	<i>N</i> -(4-vinyl-benzyl)-phthalimide
Autoname	2-(4-vinyl-benzyl)-isoindole-1,3-dione
Molecular Formula	C ₁₇ H ₁₃ NO ₂
Molecular Weight	263.30
Lawson Number	25776, 14231
Compound Type	heterocyclic
Constitution ID	1344692
Tautomer ID	1366328
Beilstein Reference	5-21-10-00306
Entry Date	1988/11/30
Update Date	2000/05/16

Reaction 1 of 2

Reaction ID	<u>5208183</u>
Reactant BRN	<u>2204384</u> 4-chloromethyl-styrene
	<u>473209</u> K-phthalimide
Product BRN	1470630 <i>N</i> -(4-vinyl-benzyl)-phthalimide
No. of Reaction Details	1
Reaction Classification	Preparation
Yield	68 percent (BRN=1470630)
Solvent	dimethylformamide
Time	16 hour(s)
Temperature	60 C
Reaction Type	Substitution

Ref. 1 6191190; Journal; Garibay, Patrick; Toy, Patrick H.; Hoeg-Jensen, Thomas; Janda, Kim D.; SYNLES; Syn.Lett; EN; 9; 1999; 1438 - 1440;

Reaction 2 of 2

Reaction ID	<u>6606537</u>
-------------	----------------

Product BRN	1470630 <i>N</i> -(4-vinyl-benzyl)-phthalimide
No. of Reaction Details	1
Reaction Classification	Preparation (half reaction)

Ref. 1 3502277; Journal; Gibson; Bailey; MAMOBX; Macromolecules; 10; 1977; 602;

Melting Point 1-2 of 2

VALUE (MP) C	Solvent (.SOL)	Note	Ref.
99 - 100 97 - 98	ethanol		1 2

Ref. 1 3502277; Journal; Gibson; Bailey; MAMOBX; Macromolecules; 10; 1977; 602;
 Ref. 2 6191190; Journal; Garibay, Patrick; Toy, Patrick H.; Hoeg-Jensen, Thomas; Janda, Kim D.;
 SYNLES; Syn.Lett.; EN; 9; 1999; 1438 - 1440;

Nuclear Magnetic Resonance 1 of 3

Coupling Nuclei	¹ H- ¹ H
Solvents	CDCl ₃
Frequency	300 MHz

Ref. 1 6191190; Journal; Garibay, Patrick; Toy, Patrick H.; Hoeg-Jensen, Thomas; Janda, Kim D.;
 SYNLES; Syn.Lett.; EN; 9; 1999; 1438 - 1440;

Nuclear Magnetic Resonance 2 of 3

Description	Chemical shifts
Nucleus	¹ H
Solvents	CDCl ₃
Frequency	300 MHz

Ref. 1 6191190; Journal; Garibay, Patrick; Toy, Patrick H.; Hoeg-Jensen, Thomas; Janda, Kim D.;
 SYNLES; Syn.Lett.; EN; 9; 1999; 1438 - 1440;

Nuclear Magnetic Resonance 3 of 3

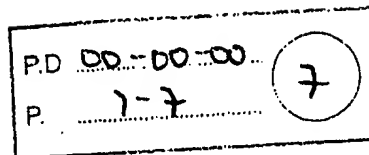
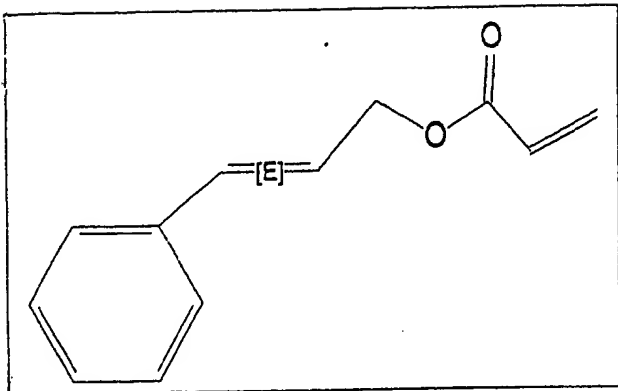
Description	NMR
-------------	-----

Ref. 1 3502277; Journal; Gibson; Bailey; MAMOBX; Macromolecules; 10; 1977; 602;

Infrared Spectra

Description	Bands
-------------	-------

Ref. 1 3502277; Journal; Gibson; Bailey; MAMOBX; Macromolecules; 10; 1977; 602;



Substance

Beilstein Registry Number	3127712
CAS Registry Number	46348-68-9, 128638-89-1
Chemical Name	<i>trans</i> -cinnamyl acrylate
Autoname	acrylic acid 3-phenyl-allyl ester
Molecular Formula	C ₁₂ H ₁₂ O ₂
Molecular Weight	188.23
Lawson Number	5350, 1292
Structure Keyword	Stereo compound
Compound Type	isocyclic
Constitution ID	2806900
Tautomer ID	2986420
Beilstein Reference	3-06-00-02406, 6-06
Entry Date	1990/02/15
Update Date	1997/02/03

Reaction 1 of 11

Reaction ID	<u>701153</u>
Reactant BRN	<u>741973</u> 3 <i>t</i> -phenyl-prop-2-en-1-ol <u>605396</u> acrylic acid methyl ester
Product BRN	3127712 <i>trans</i> -cinnamyl acrylate
No. of Reaction Details	1
Reaction Classification	Preparation
Reagent	aluminium isopropylate phenyl-<naphthyl-(2)>-amine

Note 1 Handbook

Ref. 1	<u>1159223</u> ; Patent; Rehberg; Fisher; US 2456647; 1944;
Ref. 2	<u>1569032</u> ; Journal; Rehberg; Fisher; JOCEAH; J.Org.Chem.; 12; 1947; 226, 227; Chem.Abstr.; 1949; 4686;

Reaction 2 of 11

Reaction ID	<u>2194395</u>
-------------	----------------

Reactant BRN	3127712 <i>trans</i> -cinnamyl acrylate
Product BRN	<u>1361672</u> <i>trans</i> -propenyl-benzene
No. of Reaction Details	1
Reaction Classification	Preparation
Yield	90 percent (BRN=1361672)
Reagent	Et ₃ SiH, (Ph ₃ P) ₃ RhCl
Solvent	benzene
Time	5 hour(s)
Other Conditions	Heating
Ref. 1	<u>5509677</u> ; Journal; Liu, Hsing-Jang; Zhu, Bing-Yan; SYNCAV; Synth. Commun.; EN; 20; 4; 1990; 557-562;

Reaction 3 of 11

Reaction ID	<u>2194396</u>
Reactant BRN	3127712 <i>trans</i> -cinnamyl acrylate
Product BRN	<u>5807536</u> 2-methyl-3-phenyl-penta-2,4-dienoic acid <u>5807500</u> 2-methylene-3-phenyl-pent-4-enoic acid
No. of Reaction Details	1
Reaction Classification	Preparation
Reagent	Et ₃ SiCl, DBU
Catalyst	tricyclohexylphosphine
Solvent	acetonitrile
Time	24 hour(s)
Temperature	80 C
Note 1	Yield given. Yields of byproduct given
Ref. 1	<u>5709636</u> ; Journal; Hanamoto, Takeshi; Baba, Yoshiyasu; Inanaga, Junji; JOCEAH; J.Org. Chem.; EN; 58; 2; 1993; 299-300;

Reaction 4 of 11

Reaction ID	<u>4346766</u>
Reactant BRN	3127712 <i>trans</i> -cinnamyl acrylate
Product BRN	<u>1956350</u> butyric acid <i>trans</i> -cinnamyl ester <u>1901740</u> but-1-en- <i>t</i> -yl-benzene
No. of Reaction Details	1
Reaction Classification	Chemical behaviour
Yield	75 percent Chromat. (BRN=1956350) 7 percent Chromat. (BRN=1901740)
Reagent	1.) Me ₂ CuLi(LiI)-TMSCl, 2.) NH ₄ Cl
Other Conditions	1.) Et ₂ O, -78 deg C, 18 h, 2.) Et ₂ O, -78 deg C; conjugate addition of different copper reagents in presence or absence of various halosilanes or BF ₃
Subject Studied	Product distribution Mechanism
Ref. 1	<u>5996434</u> ; Journal; Eriksson, Magnus; Hjelmencrantz, Anders; Nilsson, Martin; Olsson, Thomas; TETRAB; Tetrahedron; EN; 51; 46; 1995; 12631-12644;

Reaction 5 of 11

Reaction ID	<u>4346767</u>
Reactant BRN	3127712 <i>trans</i> -cinnamyl acrylate
Product BRN	<u>7411233</u> 2-ethyl-3-phenyl-pent-4-enoic acid <u>7411234</u> 2-ethyl-3-phenyl-pent-4-enoic acid
No. of Reaction Details	1
Reaction Classification	Chemical behaviour
Reagent	1.) MeCu(LiI)-TMSI, 2.) Et ₃ N, 3.) 3M HCl
Other Conditions	1.) THF, -78 deg C, 2 h, 2.) THF, RT, 3.) H ₂ O; conjugate addition of different copper reagents in various solvents in presence or absence of various halosilanes or BF ₃ followed by Claisen rearrangement at RT
Subject Studied	Product distribution Mechanism

Ref. 1 5996434; Journal; Eriksson, Magnus; Hjelmencrantz, Anders; Nilsson, Martin; Olsson, Thomas; TETRAB; Tetrahedron; EN; 51; 46; 1995; 12631-12644;

Reaction 6 of 11

Reaction ID	<u>4360635</u>
Reactant BRN	<u>741973</u> 3 <i>t</i> -phenyl-prop-2-en-1-ol <u>635744</u> acryloyl chloride
Product BRN	3127712 <i>trans</i> -cinnamyl acrylate
No. of Reaction Details	1
Reaction Classification	Preparation
Yield	82 percent (BRN=3127712)
Reagent	1.) BuLi
Solvent	diethyl ether
Other Conditions	1.) -20 deg C, 30 min, 2.) 15 min, -20 deg C, then RT

Ref. 1 5996434; Journal; Eriksson, Magnus; Hjelmencrantz, Anders; Nilsson, Martin; Olsson, Thomas; TETRAB; Tetrahedron; EN; 51; 46; 1995; 12631-12644;

Reaction 7 of 11

Reaction ID	<u>7044820</u>
Reactant BRN	3127712 <i>trans</i> -cinnamyl acrylate
Reactant	Me ₂ CuLi(LiI)
Product BRN	<u>1956350</u> butyric acid <i>trans</i> -cinnamyl ester <u>1901740</u> but-1-en- <i>t</i> -yl-benzene
No. of Reaction Details	1
Reaction Classification	Preparation
Reagent	2.) NH ₄ Cl
Other Conditions	1.) Et ₂ O, -78 deg C, 18 h, 2.) Et ₂ O, -78 deg C

Note 1 Yield given. Multistep reaction. Yields of byproduct given

Ref. 1 5996434; Journal; Eriksson, Magnus; Hjelmencrantz, Anders; Nilsson, Martin; Olsson,

Reaction 8 of 11

Reaction ID	<u>7044821</u>
Reactant BRN	3127712 <i>trans</i> -cinnamyl acrylate
Reactant	Me ₂ CuLi(LiI)
Product BRN	<u>1956350</u> butyric acid <i>trans</i> -cinnamyl ester
	<u>1902922</u> 3-phenyl-but-1-ene
No. of Reaction Details	1
Reaction Classification	Preparation
Reagent	1.) BF ₃ , 2.) NH ₄ Cl
Other Conditions	1.) Et ₂ O, -78 deg C, 18 h, 2.) Et ₂ O, -78 deg C

Note 1 Yield given. Multistep reaction. Yields of byproduct given

Ref. 1 5996434; Journal; Eriksson, Magnus; Hjelmencrantz, Anders; Nilsson, Martin; Olsson, Thomas; TETRAB; Tetrahedron; EN; 51; 46; 1995; 12631-12644;

Reaction 9 of 11

Reaction ID	<u>7189368</u>
Reactant BRN	3127712 <i>trans</i> -cinnamyl acrylate
Reactant	MeCu(LiI)
Product BRN	<u>1956350</u> butyric acid <i>trans</i> -cinnamyl ester
No. of Reaction Details	1
Reaction Classification	Preparation
Reagent	1.) TMSI, 2.) NH ₄ Cl
Other Conditions	1.) THF, -78 deg C, 2 h, 2.) THF, -78 deg C, then RT, 1 h

Note 1 Yield given. Multistep reaction

Ref. 1 5996434; Journal; Eriksson, Magnus; Hjelmencrantz, Anders; Nilsson, Martin; Olsson, Thomas; TETRAB; Tetrahedron; EN; 51; 46; 1995; 12631-12644;

Reaction 10 of 11

Reaction ID	<u>7966982</u>
Reactant BRN	<u>605396</u> acrylic acid methyl ester
	3127712 <i>trans</i> -cinnamyl acrylate
No. of Reaction Details	1
Reaction Classification	Chemical behaviour (half reaction)
Other Conditions	Copolymerisation

Note 1 Handbook

Ref. 1 1569032; Journal; Rehberg, Fisher; JOCEAH; J.Org.Chem.; 12; 1947; 226, 227; Chem.Abstr.; 1949; 4686;

Reaction 11 of 11

Reaction ID **8503902**
Reactant BRN 3127712 *trans*-cinnamyl acrylate
Reactant Me₂CuLi(LiI)
Product BRN **7411234** 2-ethyl-3-phenyl-pent-4-enoic acid
7411233 2-ethyl-3-phenyl-pent-4-enoic acid
No. of Reaction Details 2
Reaction Classification Preparation
Reagent 1.) TMSBr, 2.) Et₃N, 3.) 3M HCl
Other Conditions 1.) Et₂O, -78 deg C, 18 h, 2.) Et₂O, RT, 3.) H₂O

Note 1 Yield given. Multistep reaction. Yields of byproduct given

Ref. 1 **5996434**; Journal; Eriksson, Magnus; Hjelmencrantz, Anders; Nilsson, Martin; Olsson, Thomas; TETRAB; Tetrahedron; EN; 51; 46; 1995; 12631-12644;

Boiling Point 1-2 of 2

VALUE (BP) C	Pressure (.P) Torr	Note	Ref.
131	4	1	1-2
108	1.2	2	1-2

Note 1 Handbook
Note 2 Handbook

Ref. 1 **1159223**; Patent; Rehberg; Fisher; US 2456647; 1944;
Ref. 2 **1569032**; Journal; Rehberg; Fisher; JOCEAH; J.Org.Chem.; 12; 1947; 226, 227; Chem.Abstr.; 1949; 4686;

Density of the Liquid

VALUE (DEN)	Ref. Temp. (RT) C	Meas. Temp. (.MT) C	Note	Ref.
1.0495	4	25	1	1-2

Note 1 Handbook

Ref. 1 **1159223**; Patent; Rehberg; Fisher; US 2456647; 1944;
Ref. 2 **1569032**; Journal; Rehberg; Fisher; JOCEAH; J.Org.Chem.; 12; 1947; 226, 227; Chem.Abstr.; 1949; 4686;

Refractive Index

VALUE (RI)	Wavelength (. W) nm	Temperature (. T) C	Note	Ref.
1.5508	589	25	1	1-2

Note 1 Handbook

Ref. 1 1159223; Patent; Rehberg; Fisher; US 2456647; 1944;

Ref. 2 1569032; Journal; Rehberg; Fisher; JOCEAH; J.Org.Chem.; 12; 1947; 226, 227; Chem.Abstr.; 1949; 4686;

Nuclear Magnetic Resonance 1 of 3

Description	Chemical shifts
Nucleus	¹ H
Solvents	CDCl ₃
Ref. 1	<u>5996434</u> ; Journal; Eriksson, Magnus; Hjelmencrantz, Anders; Nilsson, Martin; Olsson, Thomas; TETRAB; Tetrahedron; EN; 51; 46; 1995; 12631-12644;

Nuclear Magnetic Resonance 2 of 3

Description	Chemical shifts
Nucleus	¹³ C
Solvents	CDCl ₃
Ref. 1	<u>5996434</u> ; Journal; Eriksson, Magnus; Hjelmencrantz, Anders; Nilsson, Martin; Olsson, Thomas; TETRAB; Tetrahedron; EN; 51; 46; 1995; 12631-12644;

Nuclear Magnetic Resonance 3 of 3

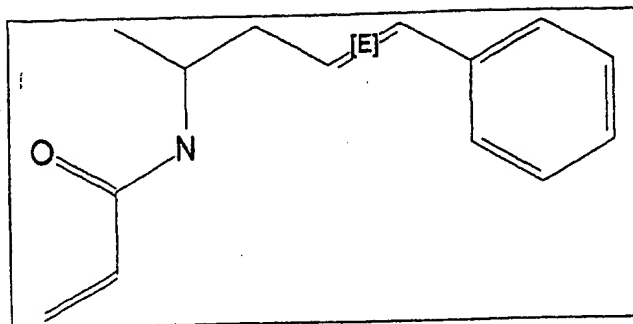
Description	Spin-spin coupling constants
Solvents	CDCl ₃
Note 1	¹ H- ¹ H
Ref. 1	<u>5996434</u> ; Journal; Eriksson, Magnus; Hjelmencrantz, Anders; Nilsson, Martin; Olsson, Thomas; TETRAB; Tetrahedron; EN; 51; 46; 1995; 12631-12644;

Infrared Spectra

Description	Bands
Solvent	neat (no solvent)

Note 1 1724 cm⁻¹

Ref. 1 5996434; Journal; Eriksson, Magnus; Hjelmencrantz, Anders; Nilsson, Martin; Olsson, Thomas; TETRAB; Tetrahedron; EN; 51; 46; 1995; 12631-12644;



P.D.	00-00-00	2
P.	1-2	

Substance

Beilstein Registry Number	5929816
Beilstein Preferred RN	126525-31-3
CAS Registry Number	126525-31-3
Chemical Name	<i>N</i> -(1-methyl-4-phenyl-but-3-enyl)-acrylamide
Autoname	<i>N</i> -(1-methyl-4-phenyl-but-3-enyl)-acrylamide
Molecular Formula	C ₁₄ H ₁₇ NO
Molecular Weight	215.29
Lawson Number	14241, 1292
Structure Keyword	Stereo compound
Compound Type	isocyclic
Constitution ID	5171321
Tautomer ID	5637617
Beilstein Reference	6-12
Entry Date	1993/07/22
Update Date	1996/01/03

Reaction

Reaction ID	<u>3330675</u>
Reactant BRN	<u>2516780</u> Phenyl-(2-methylcyclopropyl)-carbinol
	<u>605310</u> acrylonitrile
Product BRN	5929816 <i>N</i> -(1-methyl-4-phenyl-but-3-enyl)-acrylamide
No. of Reaction Details	1
Reaction Classification	Preparation
Yield	45 percent (BRN=5929816)
Reagent	conc. H ₂ SO ₄
Time	25 min
Temperature	-10 C

Ref. 1 5740188; Journal; Vankar, Y. D.; Kumaravel, G.; Rao, C. T.; SYNCAV; Synth. Commun.; EN; 19; 11-12; 1989; 2181-2198;

Nuclear Magnetic Resonance 1 of 2

Description	Chemical shifts
Nucleus	¹ H
Solvents	CDCl ₃

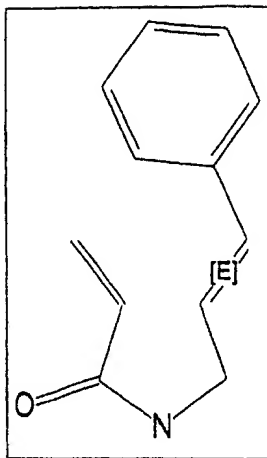
Ref. 1	<u>5740188</u> ; Journal; Vankar, Y. D.; Kumaravel, G.; Rao, C. T.; SYNCAV; Synth.Commun.; EN; 19; 11-12; 1989; 2181-2198;
--------	--

Nuclear Magnetic Resonance 2 of 2

Description Solvents	Spin-spin coupling constants CDCl ₃
Note 1	1H-1H
Ref. 1	<u>5740188</u> ; Journal; Vankar, Y. D.; Kumaravel, G.; Rao, C. T.; SYNCAV; Synth.Commun.; EN; 19; 11-12; 1989; 2181-2198;

Infrared Spectra

Description Solvent	Bands CHCl ₃
Note 1	3460 - 1610 cm ⁻¹
Ref. 1	<u>5740188</u> ; Journal; Vankar, Y. D.; Kumaravel, G.; Rao, C. T.; SYNCAV; Synth.Commun.; EN; 19; 11-12; 1989; 2181-2198;



XP-002246918

Substance

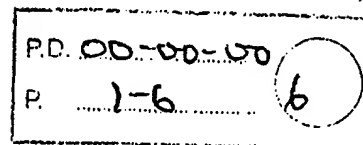
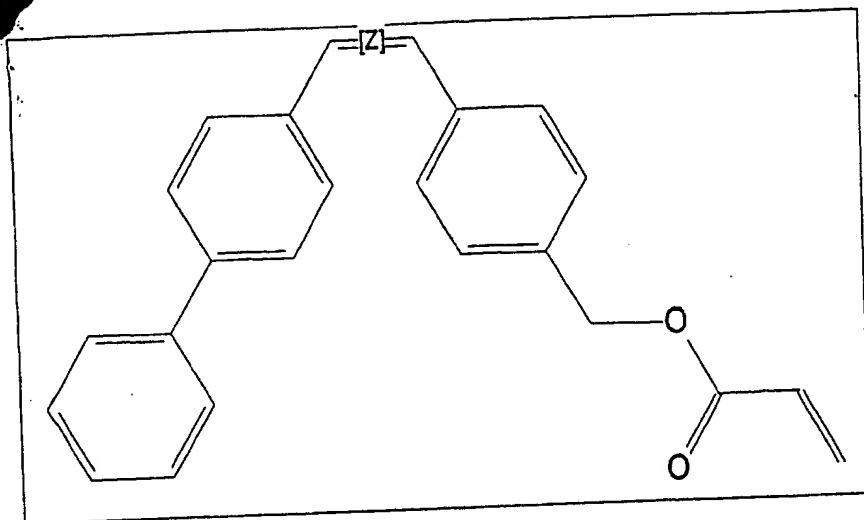
Beilstein Registry Number	7634025
Chemical Name	<i>N</i> -(3-phenyl-allyl)-acrylamide
Autoname	<i>N</i> -(3-phenyl-allyl)-acrylamide
Molecular Formula	C ₁₂ H ₁₃ NO
Molecular Weight	187.24
Lawson Number	14230, 1292
Structure Keyword	Stereo compound
Compound Type	isocyclic
Constitution ID	6490023
Tautomer ID	7199005
Beilstein Reference	6-12
Entry Date	1997/07/31
Update Date	1998/03/04

Reaction

Reaction ID	4615466
Reactant BRN	7634025 <i>N</i> -(3-phenyl-allyl)-acrylamide
	1911173 di(<i>tert</i> -butyl) carbonate
Product BRN	7644447 4-benzyl-2-aza-bicyclo[3.1.0]hexane-2-carboxylic acid <i>tert</i> -butyl ester
No. of Reaction Details	1
Reaction Classification	Preparation
Reagent	1.) Me ₃ SnCl, NaCNBH ₃ , AIBN, 2.) DMAP, Et ₃ N, 3.) LiEt ₃ BH, 4.) TFA
Other Conditions	1.) <i>t</i> -BuOH, MeOH, reflux, 2.) CH ₂ Cl ₂ , 3.) THF, -78 deg C, 4.) CH ₂ Cl ₂ , 0 deg C

Note 1 Yield given. Multistep reaction

Ref. 1 **6045686**; Journal; Hanessian, Stephen; Reinhold, Ulrich; Ninkovic, Sacha; TELEAY; Tetrahedron Lett.; EN; 37; 50; 1996; 8967-8970;



Substance

Beilstein Registry Number	8855398
Chemical Name	acrylic acid 4-(2-biphenyl-4-yl-vinyl)-benzyl ester
Autoname	acrylic acid 4-(2-biphenyl-4-yl-vinyl)-benzyl ester
Molecular Formula	C ₂₄ H ₂₀ O ₂
Molecular Weight	340.42
Lawson Number	5702, 1292
Structure Keyword	Stereo compound
Compound Type	isocyclic
Constitution ID	7491305
Tautomer ID	8313368
Entry Date	2001/10/25
Update Date	2001/10/25

Reaction 1 of 13

Reaction ID	<u>8800601</u>
Reactant BRN	8855398 acrylic acid 4-(2-biphenyl-4-yl-vinyl)-benzyl ester
Product BRN	<u>105343</u> pyridine-3-carbaldehyde <u>8871902</u> 2-(hydroxy-pyridin-3-yl-methyl)-acrylic acid 4-(2-biphenyl-4-yl-vinyl)-benzyl ester
No. of Reaction Details	1
Reaction Classification	Preparation
Reagent	DABCO
Time	1 day(s)
Temperature	20 C
Reaction Type	Baylis-Hillman reaction

Ref. 1 6298222; Journal; Bosanac, Todd; Wilcox, Craig S.; CHCOFS; Chem. Commun.; EN; 17; 2001; 1618 - 1619;

Reaction 2 of 13

Reaction ID	<u>8801332</u>
Reactant BRN	8855398 acrylic acid 4-(2-biphenyl-4-yl-vinyl)-benzyl ester
Product BRN	<u>1071910</u> 3-phenyl-propionaldehyde <u>8874486</u> 2-(1-hydroxy-3-phenyl-propyl)-acrylic acid 4-(2-biphenyl-4-yl-vinyl)-benzyl ester
No. of Reaction Details	1
Reaction Classification	Preparation
Reagent	DABCO
Time	5 day(s)
Temperature	20 C
Reaction Type	Baylis-Hillman reaction
Ref. 1	<u>6298222</u> ; Journal; Bosanac, Todd; Wilcox, Craig S.; CHCOFS; Chem. Commun.; EN; 17; 2001; 1618 - 1619;

Reaction 3 of 13

Reaction ID	<u>8802940</u>
Reactant BRN	<u>109945</u> benzonitrile <i>N</i> -oxide 8855398 acrylic acid 4-(2-biphenyl-4-yl-vinyl)-benzyl ester
Product BRN	<u>8869245</u> 3-phenyl-4,5-dihydro-isoxazole-5-carboxylic acid 4-(2-biphenyl-4-yl-vinyl)-benzyl ester <u>208184</u> 3,4-diphenyl-furazan 2-oxide
No. of Reaction Details	1
Reaction Classification	Preparation
Solvent	diethyl ether
Note 1	Title compound not separated from byproducts
Ref. 1	<u>6290339</u> ; Journal; Bosanac, Todd; Yang, Jaemoon; Wilcox, Craig S.; ACIEF5; Angew. Chem. Int. Ed.; EN; 40; 10; 2001; 1875 - 1879; ANCEAD; Angew. Chem.; GE; 113; 2001; 1927 - 1931;

Reaction 4 of 13

Reaction ID	<u>8802941</u>
Reactant BRN	<u>109945</u> benzonitrile <i>N</i> -oxide 8855398 acrylic acid 4-(2-biphenyl-4-yl-vinyl)-benzyl ester
Product BRN	<u>8869246</u> 3-phenyl-4,5-dihydro-isoxazole-5-carboxylic acid 4-(2-biphenyl-4-yl-vinyl)-benzyl ester <u>208184</u> 3,4-diphenyl-furazan 2-oxide
No. of Reaction Details	1
Reaction Classification	Multistage
No. of Stages	2
Stage 1	
Solvent	diethyl ether
Stage 2	
Reagent	diphenyl disulfide

Solvent	tetrahydrofuran
Other Conditions	Heating

Ref. 1 6290339; Journal; Bosanac, Todd; Yang, Jaemoon; Wilcox, Craig S.; ACIEF5; Angew.Chem. Int.Ed.; EN; 40; 10; 2001; 1875 - 1879; ANCEAD; Angew.Chem.; GE; 113; 2001; 1927 - 1931;

Reaction 5 of 13

Reaction ID	<u>8820756</u>
Reactant BRN	8855398 acrylic acid 4-(2-biphenyl-4-yl-vinyl)-benzyl ester
Product BRN	<u>386796</u> 4-nitro-benzaldehyde <u>8876061</u> 2-[hydroxy-(4-nitro-phenyl)-methyl]-acrylic acid 4-(2-biphenyl-4-yl-vinyl)-benzyl ester
No. of Reaction Details	1
Reaction Classification	Preparation
Reagent	DABCO
Time	3 day(s)
Temperature	20 C
Reaction Type	Baylis-Hillman reaction

Ref. 1 6298222; Journal; Bosanac, Todd; Wilcox, Craig S.; CHCOFS; Chem.Comm.; EN; 17; 2001; 1618 - 1619;

Reaction 6 of 13

Reaction ID	<u>8822615</u>
Reactant BRN	8855398 acrylic acid 4-(2-biphenyl-4-yl-vinyl)-benzyl ester
Product BRN	<u>471223</u> benzaldehyde <u>8869434</u> 2-(hydroxy-phenyl-methyl)-acrylic acid 4-(2-biphenyl-4-yl-vinyl)-benzyl ester
No. of Reaction Details	1
Reaction Classification	Preparation
Reagent	DABCO
Time	20 day(s)
Temperature	20 C
Reaction Type	Baylis-Hillman reaction

Ref. 1 6298222; Journal; Bosanac, Todd; Wilcox, Craig S.; CHCOFS; Chem.Comm.; EN; 17; 2001; 1618 - 1619;

Reaction 7 of 13

Reaction ID	<u>8826478</u>
Reactant BRN	8855398 acrylic acid 4-(2-biphenyl-4-yl-vinyl)-benzyl ester
Product BRN	<u>507098</u> 3-chloro-benzaldehyde <u>8875087</u> 2-[(3-chloro-phenyl)-hydroxy-methyl]-acrylic acid 4-(2-biphenyl-4-yl-vinyl)-benzyl ester
No. of Reaction Details	1

Reaction Classification	Preparation
Reagent	DABCO
Time	5 day(s)
Temperature	20 C
Reaction Type	Baylis-Hillman reaction

Ref. 1 6298222; Journal; Bosanac, Todd; Wilcox, Craig S.; CHCOFS; Chem. Commun.; EN; 17; 2001; 1618 - 1619;

Reaction 8 of 13

Reaction ID	<u>8827199</u>
Reactant BRN	<u>513148</u> 4-nitro-benzonitrile <i>N</i> -oxide
	8855398 acrylic acid 4-(2-biphenyl-4-yl-vinyl)-benzyl ester
Product BRN	<u>8875352</u> 3-(4-nitro-phenyl)-4,5-dihydro-isoxazole-5-carboxylic acid 4-(2-biphenyl-4-yl-vinyl)-benzyl ester
	<u>339878</u> 3,4-bis-(4-nitro-phenyl)-furazan 2-oxide
No. of Reaction Details	1
Reaction Classification	Preparation
Solvent	diethyl ether

Note 1 Title compound not separated from byproducts

Ref. 1 6290339; Journal; Bosanac, Todd; Yang, Jaemoon; Wilcox, Craig S.; ACIEF5; Angew.Chem. Int.Ed.; EN; 40; 10; 2001; 1875 - 1879; ANCEAD; Angew.Chem.; GE; 113; 2001; 1927 - 1931;

Reaction 9 of 13

Reaction ID	<u>8827200</u>
Reactant BRN	<u>513148</u> 4-nitro-benzonitrile <i>N</i> -oxide
	8855398 acrylic acid 4-(2-biphenyl-4-yl-vinyl)-benzyl ester
Product BRN	<u>8875353</u> 3-(4-nitro-phenyl)-4,5-dihydro-isoxazole-5-carboxylic acid 4-(2-biphenyl-4-yl-vinyl)-benzyl ester
	<u>339878</u> 3,4-bis-(4-nitro-phenyl)-furazan 2-oxide
No. of Reaction Details	1
Reaction Classification	Multistage
No. of Stages	2
Stage 1	
Solvent	diethyl ether
Stage 2	
Reagent	diphenyl disulfide
Solvent	tetrahydrofuran
Other Conditions	Heating

Ref. 1 6290339; Journal; Bosanac, Todd; Yang, Jaemoon; Wilcox, Craig S.; ACIEF5; Angew.Chem. Int.Ed.; EN; 40; 10; 2001; 1875 - 1879; ANCEAD; Angew.Chem.; GE; 113; 2001; 1927 - 1931;

Reaction 10 of 13

Reaction ID	<u>8832462</u>
Reactant BRN	<u>8845846</u> [4-(2-biphenyl-4-yl-vinyl)-phenyl]-methanol <u>635744</u> acryloyl chloride
Product BRN	8855398 acrylic acid 4-(2-biphenyl-4-yl-vinyl)-benzyl ester
No. of Reaction Details	1
Reaction Classification	Preparation
Yield	88 percent (BRN=8855398)
Reagent	triethylamine
Solvent	CH ₂ Cl ₂
Temperature	0 C
Ref. 1	<u>6290339</u> ; Journal; Bosanac, Todd; Yang, Jaemoon; Wilcox, Craig S.; ACIEF5; Angew.Chem. Int.Ed.; EN; 40; 10; 2001; 1875 - 1879; ANCEAD; Angew.Chem.; GE; 113; 2001; 1927 - 1931;

Reaction 11 of 13

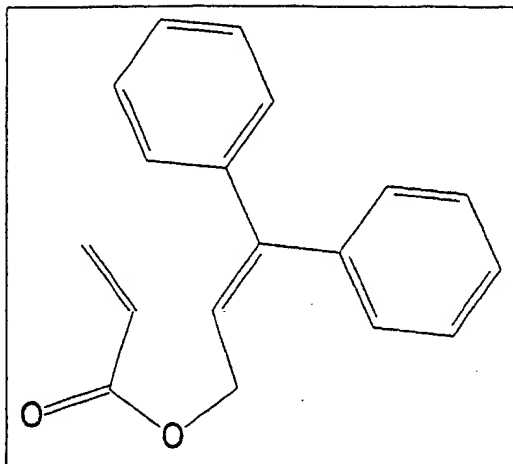
Reaction ID	<u>8834940</u>
Reactant BRN	8855398 acrylic acid 4-(2-biphenyl-4-yl-vinyl)-benzyl ester <u>742624</u> 2-nitro-benzaldehyde
Product BRN	<u>8876091</u> 2-[hydroxy-(2-nitro-phenyl)-methyl]-acrylic acid 4-(2-biphenyl-4-yl-vinyl)-benzyl ester
No. of Reaction Details	1
Reaction Classification	Preparation
Reagent	DABCO
Time	4 day(s)
Temperature	20 C
Reaction Type	Baylis-Hillman reaction
Ref. 1	<u>6298222</u> ; Journal; Bosanac, Todd; Wilcox, Craig S.; CHCOFS; Chem.Comm.; EN; 17; 2001; 1618 - 1619;

Reaction 12 of 13

Reaction ID	<u>8858509</u>
Reactant BRN	<u>906808</u> 2,2-dimethyl-propionitrile <i>N</i> -oxide 8855398 acrylic acid 4-(2-biphenyl-4-yl-vinyl)-benzyl ester
Product BRN	<u>8868317</u> 3- <i>tert</i> -butyl-4,5-dihydro-isoxazole-5-carboxylic acid 4-(2-biphenyl-4-yl-vinyl)-benzyl ester <u>167460</u> 3,4-di- <i>tert</i> -butyl-furazan 2-oxide
No. of Reaction Details	1
Reaction Classification	Preparation
Solvent	diethyl ether
Note 1	Title compound not separated from byproducts
Ref. 1	<u>6290339</u> ; Journal; Bosanac, Todd; Yang, Jaemoon; Wilcox, Craig S.; ACIEF5; Angew.Chem. Int.Ed.; EN; 40; 10; 2001; 1875 - 1879; ANCEAD; Angew.Chem.; GE; 113; 2001; 1927 -

Reaction 13 of 13

Reaction ID	<u>8858510</u>
Reactant BRN	<u>906808</u> 2,2-dimethyl-propionitrile <i>N</i> -oxide
Product BRN	8855398 acrylic acid 4-(2-biphenyl-4-yl-vinyl)-benzyl ester <u>8868318</u> 3- <i>tert</i> -butyl-4,5-dihydro-isoxazole-5-carboxylic acid 4-(2-biphenyl-4-yl-vinyl)-benzyl ester <u>167460</u> 3,4-di- <i>tert</i> -butyl-furazan 2-oxide
No. of Reaction Details	1
Reaction Classification	Multistage
No. of Stages	2
Stage 1	
Solvent	diethyl ether
Stage 2	
Reagent	diphenyl disulfide
Solvent	tetrahydrofuran
Other Conditions	Heating
Ref. 1	<u>6290339</u> ; Journal; Bosanac, Todd; Yang, Jaemoon; Wilcox, Craig S.; ACIEF5; Angew.Chem. Int.Ed.; EN; 40; 10; 2001; 1875 - 1879; ANCEAD; Angew.Chem.; GE; 113; 2001; 1927 - 1931;



XP-002248160

Substance

Beilstein Registry Number	7639518
Chemical Name	acrylic acid 3,3-diphenyl-allyl ester
Autoname	acrylic acid 3,3-diphenyl-allyl ester
Molecular Formula	C ₁₈ H ₁₆ O ₂
Molecular Weight	264.32
Lawson Number	5578, 1292
Compound Type	isocyclic
Constitution ID	6497024
Tautomer ID	7194040
Beilstein Reference	6-06
Entry Date	1997/07/31
Update Date	1998/03/04

Reaction

Reaction ID	<u>4641092</u>
Reactant BRN	7639518 acrylic acid 3,3-diphenyl-allyl ester
Product BRN	<u>7689049</u> 4-benzhydryl-2-oxa-bicyclo[3.1.0]hexane <u>7689048</u> 4-benzhydryl-2-oxa-bicyclo[3.1.0]hexane
No. of Reaction Details	1
Reaction Classification	Preparation
Reagent	1.) Me ₃ SnCl, NaCNBH ₃ , AIBN, 2.) Dibal, 3.) TFA
Other Conditions	1.) t-BuOH, reflux, 2.) toluene, -78 deg C, 3.) CH ₂ Cl ₂ , 0 deg C

Note 1 Yield given. Multistep reaction. Yields of byproduct given. Title compound not separated from byproducts

Ref. 1 6045686; Journal; Hanessian, Stephen; Reinhold, Ulrich; Ninkovic, Sacha; TELEAY; Tetrahedron Lett.; EN; 37; 50; 1996; 8967-8970;

